

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-106628

(43)Date of publication of application : 20.04.1999

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
B29C 39/02
// (C08L 67/04
C08L 91:06)

(21)Application number : 09-272376

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 06.10.1997

(72)Inventor : KANAMORI KENJI
KOSEKI HIDEKAZU

(54) POLYLACTIC ACID-BASED COMPOSITION OR MOLDED PRODUCT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having excellent moldability and heat resistance by making the composition contain a lactic acid-based polymer and wax.

SOLUTION: This composition having ≥ 107 Pa storage modulus (E') at $\leq 100^\circ$ C in a test about temperature dependence of dynamic viscoelasticity (JIS- K-7198B method) is obtained by compounding (A) 100 pts.wt. of a lactic acid-based polymer (a polylactic acid homopolymer, a lactic acid copolymer, a blend polymer of them, etc.), with (B) 0.01-1.0 pt.wt. of wax (e.g. carnauba wax) by e.g. using a Banbury mixer, a super mixer, etc., at $120-220^\circ$ C. Furthermore, this molded product is obtained by mixing and melting each of the components, filling into a mold in a molder, set to a temperature within the range from crystallization beginning temperature to crystallization finishing temperature, and molding while simultaneously crystallizing.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3747592

[Date of registration] 09.12.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-106628

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 67/04

C 0 8 L 67/04

B 2 9 C 39/02

B 2 9 C 39/02

// (C 0 8 L 67/04

91:06)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-272376

(22) 出願日 平成9年(1997)10月6日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 金森 健志

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

(72) 発明者 小関 英一

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

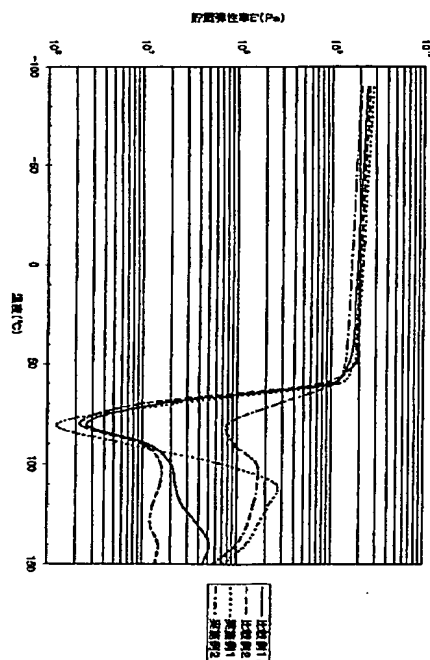
(74) 代理人 弁理士 西岡 義明

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系組成物・成型品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 乳酸系ポリマーよりなる耐熱性や耐衝撃性に優れた成型物を得ることを目的とする。

【解決手段】 本発明は、乳酸系ポリマー100重量部にワックス0.01~1.0重量部を混合、熔融し、85~125℃に設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形する。これにより、本発明では、80℃以上の温度領域で急速に弾性率が高くなり、また、弾性率の落ち込みが低減でき成型品の耐熱性が上げられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸系ポリマー100重量部に、ワックス0.01～1.0重量部を含む乳酸系ポリマー組成物及び成型品。

【請求項2】 乳酸系ポリマー100重量部に、ワックス0.01～1.0重量部を含み、動的粘弾性の温度依存性に関する試験（JIS-K-7198B法）での貯蔵弾性率（E'）の100℃以下での最低値が10⁷ Pa以上である組成物及び成型品。

【請求項3】 ワックスが植物系ワックスである請求項1又は2記載のポリ乳酸組成物・成型品。

【請求項4】 植物系ワックスがライスワックスである請求項3記載のポリ乳酸組成物・成型品。

【請求項5】 乳酸系ポリマー100重量部に、ワックス0.01～1.0重量部を混合溶解し、走査型示差熱量計（DSC）における結晶化開始温度から終了温度の範囲に温度設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形することを特徴とする耐熱性乳酸系ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、成形性の良好な耐熱性ポリ乳酸系ポリマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、自然環境保護の見地から、自然環境中で分解する生分解性ポリマー及びその成型品が求められ、脂肪族ポリエステルなどの自然分解性樹脂の研究が活発に行われている。特に、乳酸系ポリマーは融点が170～180℃と十分に高く、しかも透明性に優れる為、包装材料や透明性を生かした成型品等として大いに期待されている。

【0003】 しかしながら、乳酸系ポリマーの射出成形等による容器は、剛性には優れているが、耐熱性が低く、あるいは耐熱性と耐衝撃性が共に低く、例えば包装容器で熱湯又は電子レンジを使用する事ができず、用途が限定されている。

【0004】 耐熱性を有するには成形加工時に金型冷却を長時間にするか、又、成形後に成型品をアニール処理して高度に結晶化する必要があった。しかし、成形時に長時間の冷却工程は、実用的でなく、かつ、結晶化が不十分になり易く、又、アニールによる後結晶化は成型品が結晶化する過程で変形しやすい欠点がある。

【0005】 結晶化速度を上げる方法として、PETの結晶化を促進するため特開昭60-86156号公報には、結晶核剤としてテレフタル酸とレゾルシンを主な構成単位とする全芳香族ポリエステル微粉末を添加する事が記載されているように、結晶化を促進させるための核剤を添加する方法が知られている。

【0006】 それに対し、生分解性を有するポリマーにこのような添加剤を加える例として、特開平5-706

96号公報、特表平4-504731号公報、USP5180765号公報、特表平6-504799号公報、特開平4-220456号公報があげられる。特開平5-70696号公報には、プラスチック製容器の材料としてポリ-3-ヒドロキシブチレート／ポリ-3-ヒドロキシバリレート共重合体、ポリカプロラクトンあるいはポリ乳酸のような生分解性プラスチックに平均粒径20ミクロン以下の炭酸カルシウム、含水珪酸マグネシウム（タルク）を重量比で10～40%混合する事が開示されている。しかし、この技術は多量の無機充填剤の添加により廃棄後の生分解性プラスチックの分解を促進するものであり、ポリマーを結晶化させて耐熱性を向上させるものではない。又、特表平4-504731号公報（WO 90/01521号公報）には、ラクチド熱可塑性プラスチックにシリカ、カオリナイトのような無機化合物の充填剤の添加により硬度、強度、温度抵抗性の性質を変える事が記載されており、その実施例には、L、DL-ラクチド共重合体に核剤として乳酸カルシウム5重量%を温度170℃の加熱ロールで5分間ブレンドした所、そのシートは剛性、強度がありかつ曇っている、結晶化度が増加した事が記載されている。

【0007】 また、特表平6-504799号公報には、核剤として乳酸塩、安息香酸塩が記載されており、その実施例には、ポリラクチドコポリマーに1%の乳酸カルシウムを配合し、2分間の滞留時間で約85℃に保持した型で射出成形したが、結晶化が不十分のため、更に型中で約110～135℃でアニーリングした例が記載されている。

【0008】 また、特開平8-193165号公報には、実際に乳酸系ポリマーに核剤として通常のタルク、シリカ、乳酸カルシウム等を使用して射出成形を試みたが、結晶化速度が遅く、また成型物が脆いため、実用に耐えうる成型物を得ることができない。従って、このような乳酸系ポリマーは、通常のタルク、シリカ等を用いて一般の射出成形、ブロー成形、圧縮成形に使用しても、結晶化速度が遅く、得られる成型物の実用耐熱性が100℃以下と低く耐衝撃性も強くない為に用途面に制約があると記載されている。また、特開平4-220456号公報には、核剤としてポリグリコール酸及びその誘導体をポリL-ラクチド等に加え、結晶化速度を上昇させる事により、射出成形サイクル時間を短縮させ、かつ、優れた力学的性質を有する事が記載されている。射出成形の例として、核剤なしの場合の結晶化温度は、冷却時間60秒で22.6%、核剤添加で45.5%が例示されている。

【0009】 しかし、特開平8-193165号公報によると、実際に乳酸系ポリマーに核剤を入れないで射出成形を試みた所、特開平4-220456号公報に記載されているような、金型温度がT_g点以上の条件では、成形する事ができなかったと記載されている。

20

30

40

50

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題に対し、乳酸系ポリマーよりなる耐熱性や耐衝撃性に優れた成型物を得ることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、結晶核及び結晶化促進剤としてワックスを用いる事により、上記目的を達成し得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち本発明は、乳酸系ポリマー100重量部にワックス0.01~1.0重量部を含み、動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS-K-7198B法)での貯蔵弾性率(E')の100℃以下での最低値が10⁷Pa以上である組成物及び成型品、乳酸系ポリマー100重量部にワックス0.01~1.0重量部を混合、溶解し、85~125℃に設定された成形機の金型に充填し、結晶化させながら成形することと特徴とする耐熱性乳酸系ポリマーの製造方法である。

【0013】本発明において乳酸系ポリマーとは、ポリ乳酸ホモポリマーの他、乳酸コポリマー、ブレンドポリマーをも含むものである。

【0014】乳酸系ポリマーの重量平均分子量は、一般に5~50万である。また、乳酸系ポリマーにおけるL-乳酸単位、D-乳酸単位の構成モル比L/Dは、100/0~0/100のいずれであっても良いが、高い融点を得るにはL乳酸あるいはD乳酸いずれかの単位を75モル%以上、更に高い融点を得るにはL乳酸あるいはD乳酸のいずれかの単位を90モル以上含む事が好ましい。

【0015】乳酸コポリマーは、乳酸モノマー又はラクチドと共重合可能な他の成分とが共重合されたものである。このような他の成分としては、2個以上のエステル結合形成性の官能基を持つジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等、及びこれら種々の構成成分より成る各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネート等が挙げられる。

【0016】ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

【0017】多価アルコールの例としては、ビスフェノールにエチレンオキサイドを付加反応させたものなどの芳香族多価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のエーテルグリコール等が挙げられる。ヒドロキシカルボン酸の例としては、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸、その他特開平6-184417

号公報に記載されているもの等が挙げられる。

【0018】ラクトンとしては、グリコリド、ε-カプロラクトン、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、δ-ブチロラクトン、β-またはγ-ブチロラクトン、ピバロラクトン、δ-バレロラクトン等が挙げられる。

【0019】乳酸系ポリマーは、従来公知の方法で合成させたものである。すなわち、特開平7-33861号公報、特開昭59-96123号公報、高分子討論会予稿集44巻3198-3199頁に記載のような乳酸モノマーからの直接脱水縮合、または乳酸環状二量体ラクチドの開環重合によって合成することが出来る。

【0020】直接脱水縮合を行う場合、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、又はこれらの混合物のいずれの乳酸を用いても良い。又、開環重合を行う場合においても、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、又はこれらの混合物のいずれのラクチドを用いても良い。ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例えば米国特許4057537号明細書、公開欧州特許出願第261572号明細書、Polymer Bulletin, 14, 491-495 (1985)及びMakromol Chem., 187, 1611-1628 (1986)等の文献に様々に記載されている。

【0021】この重合反応に用いる触媒は、特に限定されるものではないが、公知の乳酸重合用触媒を用いる事が出来る。例えば、乳酸錫スズ、酒石酸スズ、ジカプリル酸スズ、ジラウリル酸スズ、ジバルミチン酸スズ、ジステアリン酸スズ、ジオレイン酸スズ、α-ナフトエ酸スズ、β-ナフトエ酸スズ、オクチル酸スズ等のスズ系化合物、粉末スズ、酸化スズ；亜鉛末、ハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛、有機亜鉛系化合物；テトラプロピルチタネート等のチタン系化合物；ジルコニウムイソプロポキシド等のジルコニウム系化合物；三酸化アンチモン等のアンチモン系化合物；酸化ビスマス(III)等のビスマス系化合物；酸化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウム系化合物等を挙げることができる。これらの中でも、スズ又はスズ化合物からなる触媒が活性の点から特に好ましい。これらの触媒の使用量は、例えば開環重合を行う場合、ラクチドに対して0.001~5重量%程度である。

【0022】重合反応は、上記触媒の存在下、触媒種によって異なるが、通常100~220℃の温度で行う事が出来る。また、特開平7-247345号公報に記載のような2段階重合を行う事も好ましい。

【0023】本発明においてワックスとは、天然ワックスと合成ワックスを含む。生分解性の観点より天然ワックスが好ましいが、特に限定されない。天然に得られるワックスには、動物系ワックス、植物系ワックス、鉱物系ワックスおよび石油ワックスがある(高分子大辞典より)。動物系ワックスは、昆虫あるいは哺乳類に由来するものである。商業的には、蜜蝋と羊毛蝋(未精製ラノ

リン)が重要である。植物系ワックスは、葉や幹あるいは果実から得られる。キャンドリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス等が重要な植物ワックスである。キャンドリラワックスおよびカルナウバワックスは、それぞれキャンドリラ草およびカルナウバの葉から得られる。ライスワックスは、玄米を保護している米ぬかにぬか油中のろう分を分取し、脱色精製したもので、後加工により水素添加したものも含まれる。これらの主成分は、脂肪酸(ワックス酸)と高級アルコールのエステルが主成分であり、脂肪酸としてはパルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ドトリアコンタン酸などがあり、主なアルコール成分としてはセリルアルコール、イソセリルアルコール、ミリスルアルコールなどがある。また、ミリスルアルコール、セリルアルコール、イソセリルアルコールなどを主成分とする不けん化物および若干の遊離酸、ステリン酸、スクワレン、リン脂質などが含まれる場合もある。

【0024】本発明に用いられるワックスとしては、特に限定されないが、例えばライスワックスにはM-80、M-90、M-100、M-200、M-301、M-301A、M-307等(すべて(株)セラルカ野田製)などがあり、それぞれの使用目的に応じて種類、グレードを任意に選択することができる。

【0025】本発明におけるワックスの添加量は、乳酸系ポリマー100重量部に対して、0.01~1.0重量部が好ましい。0.01重量部未満の場合は、添加の効果が不十分となる場合があり、また1.0重量部を越えると乳酸系ポリマーに白濁が生じるため好ましくない。

【0026】乳酸系ポリマー組成物を結晶化するには、成型物を結晶化温度でアニーリングする方法、組成物を成形するときに成型金型を結晶化温度に設定し、一定時間保持する方法が有る。

【0027】本発明の組成物を成形するときに結晶化温度で一定時間保持する方法は、射出成形、ブロー成形及び圧縮成形機の金型温度をDSC法の結晶化開始温度から終了時温度の範囲に設定して、金型内にて結晶化を完了させる方法であり、これにより耐熱性・耐衝撃性に優れた乳酸系ポリマー組成物が得られる。金型温度の設定は、成形する乳酸系ポリマー組成物の種類により異なるので、あらかじめDSC法により結晶化温度を測定し、結晶化開始温度から終了時温度の範囲とする。この温度範囲であれば、容易に結晶化し、さらには寸法精度の良い成形品を得ることができる。この範囲をはずれると、結晶化が遅くなり、成形時の固化時間も長くなるため実用上適さない。

【0028】乳酸系ポリマーにワックスを配合する方法は、特に制限されるものではなく、従来公知の方法によって行う事ができる。例えば、ミルロール、バンバリーミキサー、スーパーミキサー、単軸あるいは二軸押出機

等を用いて混練すれば良い。この混合混練は、通常120~220℃程度の温度で行われる。

【0029】さらに本発明における乳酸系ポリマー組成物には、必要に応じて、従来公知の可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フィラー、帯電防止剤、離型剤、香料、滑剤、難燃剤、発泡剤、充填剤、抗菌・抗カビ剤、他の核形成剤等の各種添加剤が配合されていても良い。

【0030】本発明において、耐熱性の指標は、動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS K 7198 B法)での動的貯蔵弾性率(E')を測定し、100℃以下の温度において動的貯蔵弾性率(E')の最低値が10'Pa以上であることを条件とした。JIS K 7198 B法での動的貯蔵弾性率(E')とは、物理的にその組成物や成型品の剛性(硬さ、柔らかさ)を表しており、100℃以下の温度において動的貯蔵弾性率(E')の最低値が10'Pa以下で有る場合、実際の使用時に容易に変形を生じる。

【0031】本発明の乳酸系ポリマー組成物及び成型品の製造方法は、一般のプラスチックと同様の射出成形、真空成形、圧縮成形等の成形に応用できるため、棒、ピン、容器等の各種成形品を容易に得ることが出来る。

【0032】本発明及び以下の実施例において、重合体の重量平均分子量(M_w)はGPC分析によるポリスチレン換算値、動的貯蔵弾性率の測定は、動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS K 7198 B法)に準じて行った。また、結晶化温度は走査型示差熱量計(DSC)により、昇温速度10℃/min.にて測定した。

【0033】

【実施例】

(実施例1)ポリ乳酸((株)島津製作所製「ラクティ」、 $M_w=180000$ 、以下PLA1)100重量部に対し、ライスワックス((株)セラルカ野田製「M-90」)を0.2重量部をドライブレンドし、200℃の二軸混練押出機にて平均4分間溶融混合し、口金よりストランド状に押し出し、水冷後、切断しライスワックスを含む乳酸系ポリマー組成物のチップC1を得た。得られたチップC1のDSCを測定した結果、結晶化ピーク温度は105℃、結晶化開始温度は85℃、結晶化終了温度は130℃、結晶化熱量は25 J/gであった。チップC1を80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度を25℃に保ち、射出成形により名刺大プレート(1mm t)を得た。

【0034】得られた1mm厚の名刺大プレートを10mm×50mmの短冊状に切り出し、動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS K 7187 B法)での動的貯蔵弾性率を測定した。

【0035】(実施例2)実施例1で得られたチップC1を80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度

を100℃に保ち、射出成形により名刺大プレート(1mm t)を得た。得られた1mm厚の名刺大プレートを10mm×50mmの短冊状に切り出し、動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS K 7187B法)での動的貯蔵弾性率を測定した。

【0036】(比較例1)実施例1で用いたPLA1を80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度を25℃に保ち、射出成形により名刺大プレート(1mm t)を得た。得られた1mm厚の名刺大プレートを10mm×50mmの短冊状に切り出し、動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS K 7187B法)での動的貯蔵弾性率を測定した。

【0037】(比較例2)実施例1で用いたPLA1のDSCを測定した結果、結晶化ピーク温度は130℃、結晶化開始温度は80℃、結晶化終了温度は140℃、結晶化熱量は5.8J/gであった。PLA1を80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度を100℃に保ち、射出成形により名刺大プレート(1mm t)を得た。得られた1mm厚の名刺大プレートを10mm×*

*50mmの短冊状に切り出し、動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS K 7187B法)での動的貯蔵弾性率を測定した。

【0038】動的貯蔵弾性率の測定結果を図1に示す。この結果より実施例1は、80℃以上の温度領域で急速に弾性率が高くなり、比較例に比べ明らかに結晶化が速く、弾性率も向上する事がわかる。又、実施例2の結果より金型内にて結晶化させることにより、80℃近傍での弾性率の落ち込みが低減でき成型品の耐熱性が上げられることがわかる。

【0039】

【発明の効果】乳酸系ポリマーに、ワックスをブレンドすることにより乳酸系ポリマーの結晶化速度を速くでき、弾性率も向上できる。さらに、この組成物を金型内にて結晶化処理することにより耐熱性に優れた成型品が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】動的貯蔵弾性率の測定結果を示す図

【図1】

